

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-014139**

(43)Date of publication of application : **18.01.1989**

(51)Int.Cl.

C04B 30/02

C04B 14/38

D04H 1/42

D06M 7/00

// D01F 9/12

(21)Application number : **62-169278**

(71)Applicant : **NIPPON KASEI KK**

(22)Date of filing : **07.07.1987**

(72)Inventor : **MATSUOKA NORIMICHI**

(54) FLEXIBLE GRAPHITE SHEET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electrical and thermal conductivity and strength of the title material by treating the vapor-growth graphite fibers with a mixed soln. of a strong mineral acid, potassium chlorate, chromic acid, etc., and treating the obtained fibers alone or the mixture with expandable graphite under specified conditions.

CONSTITUTION: A mixed soln. of fuming nitric acid or concd. sulfuric acid and nitric acid, potassium chlorate, chromic acid, potassium permanganate, perchloric acid, hydrogen peroxide, etc., is prepared. The vapor-growth graphite fibers are treated with the mixed soln., and thermally expandable vapor-growth graphite fibers are obtained. The fibers alone or the mixture with thermally expandable graphite are treated at 400W1700°C, and compacted to a density of ≥ 0.9 . As a result, the sheet material having $\leq 00\mu\Omega$.cm electrical resistivity in the sheet plane direction, ≥ 20 kcal/m.hr.°C thermal conductivity, $\leq 0,000\mu\Omega$.cm electrical resistivity in the sheet thickness direction, ≥ 0 kcal/ m.hr.°C thermal conductivity, and ≥ 40 kg/cm² tensile strength is obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-14139

⑬ Int. Cl. ⁴	⑭ 特許庁記号	⑮ 庁内整理番号	⑯ 公開 昭和64年(1989)1月18日
C 04 B 30/02		8218-4G	
		A-8218-4G	
D 04 H 14/38		E-7438-4L	
D 06 M 1/42		A-8521-4L	
D 06 M 7/00		A-6791-4L	
// D 01 F 9/12			審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑰ 発明の名称 可塑性黒鉛シート材料

⑱ 特 願 昭62-169273

⑲ 出 願 昭62(1987)7月7日

⑳ 発 明 者 松 岡 紀 通 福島県いわき市小名浜字高山34番地

㉑ 出 願 人 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

可塑性黒鉛シート材料

2. 特許請求の範囲

(1) シートの面方向の電気比抵抗が $700 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で熱伝導度が $120 \text{ kcal} / \text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ^(以上)、シートの厚み方向の電気比抵抗が $10,000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で熱伝導度が $10 \text{ kcal} / \text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ^(以上)、抗張力が $40 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以上で、且つカサ密度が 0.9 以上であり、少なくとも熱膨張性炭素成長黒鉛繊維から成る可塑性黒鉛シート材料。

(2) 炭素成長黒鉛繊維を熱膨張性炭素成長黒鉛繊維と硝酸、硝酸カリウム、クロム酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸、過酸化水素、無水硫酸又はペルオキソ硫酸アンモニウムとの酸化性酸液混合溶液で処理して熱膨張性炭素成長黒鉛繊維を得、得られた熱膨張性炭素成長黒鉛繊維組織又は、炭

素成長黒鉛との混合物を $400 \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱処理して膨張した黒鉛を得、得られた黒鉛を接着剤の存在下又は非存在下でカサ密度 0.9 以上に圧縮することから成る可塑性黒鉛シート材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は熱膨張性炭素成長黒鉛繊維を圧縮して成る、優れた電気伝導性、熱伝導性、耐熱性及び耐薬品性の可塑性黒鉛シート材料及びその製造方法に関する。

従来技術

従来、炭素成長黒鉛繊維を硝酸、硝酸カリウム、過マンガン酸、過塩素酸、過酸化水素、無水硫酸又はペルオキソ硫酸アンモニウムとの酸化性酸液混合溶液で処理して熱膨張性炭素成長黒鉛繊維を得、得られた熱膨張性炭素成長黒鉛繊維組織又は、炭素成長黒鉛との混合物を $400 \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱処理して膨張した黒鉛を得、得られた黒鉛を接着剤の存在下又は非存在下でカサ密度 0.9 以上に圧縮することから成る可塑性黒鉛シート材料の製造方法が知られてい

特開昭64-14139(2)

る。更に、硫酸中に分散、スラリー化した天然黒鉛、熱分解黒鉛又はキッシュ黒鉛の黒鉛粉末を15～60℃の温度で濃度30%以上の過酸化水素及び過硫酸の作用により生成したペルオキソ硫酸で処理することから成る熱膨張性黒鉛の製造方法が提案されている（特公昭66-34492）。

また、天然黒鉛、熱分解黒鉛又はキッシュ黒鉛の黒鉛粉末を濃硫酸と硝酸との混合物（濃度：0.1N、1.0N又は10N）の酸化剤を加えて容器で処理し、次いで水洗した後1000℃に加熱して原料の“c”方向に膨張された黒鉛を生成し、炭素剤の不存下で少なくとも800g/cm²の密度に圧縮することによって、厚さ0.00254～12.7mmで強度で1.56～225 g/cm²の抗張力を有する可撓性黒鉛シート材料を得る方法が提案されている（特公昭44-23996）。

上述の公知の方法では、天然黒鉛、熱分解黒鉛、

	面 方 向 (a及びb軸方向)	厚 み 方 向 (c 軸 方 向)
電気比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	700	30,000
熱伝導度 (Kcal/m ² ・hr・°C)	120	4

従って、c軸方向すなわち厚み方向の電気比抵抗及び熱伝導度がa及びb軸方向すなわち面方向とはほぼ同等である優れた電気伝導性及び熱伝導性を有する可撓性黒鉛シート材料の開発が切望されている。

本発明者等は、c軸方向の電気比抵抗及び熱伝導度がa及びb軸方向の電気比抵抗及び熱伝導度とはほぼ同等である可撓性黒鉛シート材料を得るべく鋭意研究をした結果、炭素剤を有する気相成長黒鉛繊維を黒鉛化処理することによって得られ

キッシュ黒鉛等の黒鉛粉末を原料として使用している。しかしながら、これら黒鉛粉末から得られた膨張黒鉛を原料とした可撓性黒鉛シート材料は、黒鉛の六方晶系の六角板状扁平な薄い結晶で“c”軸方向に結晶に傾いたものである。従って電気伝導性、熱伝導性及び力学特性等は“a”及び“b”軸方向についてのみ優れた特性が発現する（c軸方向とはシート面に垂直な厚み方向であり、a及びb軸方向とはシート面に平行な方向である。）。

例えば、特公昭44-23996に開示されている可撓性黒鉛シート材料はその面方向（a及びb軸方向）に比較して厚さ方向（c軸方向）の電気比抵抗及び熱伝導度がそれぞれ下記の通り著しく低い欠点がある。

天然黒鉛に近いほぼ完全な黒鉛構造を有する気相成長黒鉛繊維を酸化性炭酸液で処理し、得られた熱膨張性気相成長黒鉛繊維又は該熱膨張性気相成長黒鉛繊維と熱膨張性黒鉛粉末との混合物を400～1700℃の温度に加熱して膨張させ、次いで圧縮することによって得られた黒鉛シートはa、b及びc軸のすべての方向において優れた電気伝導性及び熱伝導性を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

発明の構成

本発明の気相成長黒鉛繊維としては、特公昭41-12891、特開昭50-64527、特開昭52-103528、特開昭58-180615、特開昭59-27700及び特開昭61-92507に開示されている方法で得られた気相成長黒鉛繊維を例示し得る。

例えば、ベンゼン、トルエン、メタン、エタン等の炭化水素ガスを水素又は酸素ガス等の不活性

特開昭64-14139(3)

(縦軸方向) (半径の成長方向)

・電気比抵抗($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	50~100	10000
・熱伝導度($\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)	500~900	-

ガスのキャリアガスと共に1000~1300℃に保持されている反応管内を流通させて、該反応管内のグラファイト製又は金属製基盤上の核生成領域に、及び／又は鉄あるいは遷移金属の金属微粒子を触媒として炭素繊維(炭素フィスカー)を成長させ、次いで得られた炭素繊維を2400℃以上の温度で1分以上炭素化処理することによって炭素成長炭素繊維を得ることができる。

かようにして得られた炭素成長炭素繊維はPAN系又はビッチ系炭素繊維から製造した黒鉛繊維と違って、年輪状のほぼ完全な黒鉛構造を持っている。すなわち本発明で使用する炭素成長炭素繊維の繊維軸方向及び年輪の成長方向(繊維軸に直行する方向)の電気伝導性及び熱伝導性は次の通りである。

30重量%以上の炭素化水素水を炭素成長炭素繊維の40重量%以下、好ましくは5~20重量%となるように混合し、次いで得られた混合溶液の温度を20~50℃に保ちながら、炭素成長炭素繊維を徐々に加えて30分間以上攪拌する方法を例示する。

上述のようにして得られた熱膨張炭素成長炭素繊維単相又は熱膨張炭素成長炭素繊維と膨張性黒鉛との混合物(混合割合は炭素成長炭素繊維50重量%以下、好ましくは10~30重量%)を400~1700℃で加熱処理して脱炭させ、次いで脱炭剤の存在下又は非存在下で0.1~10mmの厚さ及び少なくとも0.9以上、好ましくは1.0~1.5のカサ密度に、真空下で圧縮することによって可溶性炭素シート材料を得る。

得られた可溶性炭素シート材料は熱膨張炭素成長炭素繊維がからみ合っているため、また、からみ合った熱膨張炭素成長炭素繊維間に熱膨張炭素

これらの特性を有する炭素成長炭素繊維を炭素繊維又は炭素繊維と樹脂、炭素微粒子、クロム酸、過マンガン酸カリウム、過硫酸、過酸化水素、無水硫酸又はペルオキシ硫酸アンモニウムの酸化剤との酸化性炭素酸混合溶液で15~60℃、10~90分間処理し、得られた炭素成長炭素繊維に多量の水を加えて水洗し、90℃以上の温度で乾燥して、次いで400~1700℃で加熱処理することによって熱膨張炭素成長炭素繊維を得ることが出来る。得られた熱膨張炭素成長炭素繊維は天然黒鉛から得られた熱膨張黒鉛と同様の性質を示す。

上述の黒鉛炭素成長炭素繊維は、炭素酸と過酸化水素の混合溶液で処理することによって行なうことが好ましく、例えば、濃度90%以上の炭素酸と、炭素

が含有するため、厚さ方向の電気伝導性及び熱伝導性が顕著的に高くなり、且つ優れたシート強度例えば抗張力を有する。

発明の効果

本発明の可溶性炭素シート材料は、シートの面方向の電気比抵抗が $700\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $500\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で熱伝導度が $120\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $150\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上を示し、シートの厚さ方向の電気比抵抗が $19,000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $5,000\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で熱伝導度が $10\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $20\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上を示し、且つ抗張力が $49\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $49\sim70\text{kg}/\text{cm}^2$ を有する優れた電気伝導性、熱伝導性及び強度を示す可溶性炭素シート材料である。

更に、本発明の可溶性炭素シート材料は、優れた耐熱性及び耐薬品性をも示す。

特開昭64-14139(4)

実施例-1および2

98%硫酸 400部を冷所攪拌しながら20部の60%過酸化水素水を加え、次いで炭相成長剤鉛酸鉛100部を20～50℃の温度範囲内で少量ずつ加えながら60分間攪拌をつづき腐蝕反応を行なった。反応後、生成物は充分な量の水で洗滌を行なった。100±5℃の乾燥器で乾燥を行なった。

得られた熱膨張性炭相成長剤鉛酸鉛を単独（実施例-1）または該熱膨張性炭相成長剤鉛酸鉛と熱膨張性炭相との混合物（混合割合が10：90）

（実施例-2）を1000℃の電気炉でそれぞれ加熱処理して耐腐させ、次いで接着剤の非存在下で圧縮して、厚み 0.5mm、カサ密度 1.0の可塑性鉛酸シートを得た。そのシートの電気伝導度、熱伝導度及び抗張力は次の通りである。

表

	抗 張 力 (kg/cm ²)	電 気 比 抵 抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		熱 伝 導 度 (kcal/m ² ・hr・℃)	
		面 方 向	厚み方向	面 方 向	厚み方向
実施例-1	70	60	160	600	400
実施例-2	42	550	4,200	140	25

出願人 日本化成株式会社
代理人 株式会社 川口義雄
代理人 有限会社 中村 至

特開昭64-14139

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成7年(1995)3月14日

【公開番号】特開平1-14139

【公開日】平成1年(1989)1月18日

【年通号数】公開特許公報1-142

【出願番号】特願昭62-169278

【国際特許分類第6版】

G04B 30/02 7351-4G

32/00 Z 7351-4G


D01F 9/127 7199-3B

D04H 1/42 E 7199-3B

手続補正書

平成6年6月23日

特許庁長官 麻生 義典

1. 事件の素案 昭和62年特許第169278号 

2. 発明の名称 可塑性成形シート剥離

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

名 称 日本化成株式会社

4. 代 理 人 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田正久

(郵便番号110) 電話(03) 756-1123

(0390) 井原吉 岡口 義 雄

(ほか1名) 

5. 補正命令の日付 目 録

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書

8. 補正の内容

- (1) 本願明細書中、第3頁下から第8〜2行目および第4頁第11行目に「特公昭44-28381」とあるを、「特公昭44-28381」と補正する。